

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour
le classement et les
commandes de reproduction).

2.189.424

(21) N° d'enregistrement national
(A utiliser pour les paiements d'annuités,
les demandes de copies officielles et toutes
autres correspondances avec l'I.N.P.I.)

73.21844

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

1^{re} PUBLICATION

- (22) Date de dépôt 15 juin 1973, à 14 h 36 mn.
(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — «Listes» n. 4 du 25-1-1974.
- (51) Classification internationale (Int. Cl.) C 08 d 9/00; C 08 c 11/12; C 08 d 13/30.
- (71) Déposant : Société dite : KURARAY CO., LTD., résidant au Japon.
- (73) Titulaire : *Idem* (71)
- (74) Mandataire : Cabinet Plasseraud, Devant, Gutmann, Jacquelin, Lemoine.
- (54) Composition à base de caoutchouc de polyisoprène.
- (72) Invention de :
- (33) (32) (31) Priorité conventionnelle : *Demande de brevet déposée au Japon le 16 juin 1972,
n. 60.854/1972 au nom de la demanderesse.*

BEST AVAILABLE COPY

La présente invention concerne des compositions de caoutchouc à base de cis-1,4-polyisoprène synthétique fortement renforcées à l'aide d'une charge blanche.

Les caoutchoucs synthétiques de cis-1,4-polyisoprène (qu'on abrègera ci-après "IR") possèdent d'excellentes propriétés physiques analogues à celles d'un caoutchouc naturel mais certaines autres de leurs propriétés laissent un peu à désirer. C'est ainsi qu'un vulcanisat de caoutchouc IR contenant une charge blanche ne présente qu'un faible module (contraintes à l'allongement).

Bien qu'il existe une certaine différence entre les vitesses de vulcanisation d'une composition de gomme pure de caoutchouc IR et d'un caoutchouc naturel, on ne constate pratiquement aucune différence en ce qui concerne le module atteint (contraintes à 300% d'allongement) par chacun de ces caoutchoucs. Cependant, le vulcanisat de caoutchouc IR malaxé avec une charge blanche présente un plus faible module que le caoutchouc naturel de sorte que le premier est en général plus mou que le second. Ce caractère mou d'un vulcanisat de caoutchouc IR contenant une charge blanche constitue une propriété intéressante pour certaines applications mais il est au contraire un inconvénient dans d'autres applications. On voit donc que le champ des applications possibles de vulcanisats en caoutchouc IR est limité.

On a pensé qu'il était possible d'augmenter le module des compositions IR contenant une charge blanche par un accroissement des proportions d'agents de vulcanisation et d'adjuvants de vulcanisation qu'on incorpore à la composition. Cependant, pour aboutir à une amélioration marquée du module, on est obligé d'utiliser une proportion considérable d'agents et d'adjuvants de vulcanisation, d'où détérioration inévitable et importante des autres propriétés physiques intéressantes du caoutchouc IR.

La demanderesse a maintenant établi qu'on peut améliorer notablement le module d'un vulcanisat de caoutchouc IR renfermant une charge blanche si l'on utilise un caoutchouc IR dans la molécule duquel l'anhydride maléique lié ou un dérivé de cet anhydride est incorporé conjointement avec la charge blanche. En conséquence une composition de caoutchouc selon l'invention manifeste une aptitude très améliorée au renforcement par la charge blanche.

La composition de caoutchouc selon l'invention ne

présente pas seulement un module qui n'est pas inférieur à celui d'un caoutchouc naturel mais aussi une très bonne amélioration de certaines propriétés mécaniques telles que la résistance à la traction et la résistance au déchirement et de certaines propriétés dynamiques telles que la résistance à la fissuration par flexion, par rapport au caoutchouc IR ordinaire.

En ce qui concerne une composition de caoutchouc IR mélangée avec du noir de carbone, on réussit à améliorer le module d'un vulcanisat à une valeur égale à celle d'un caoutchouc naturel, par des moyens tels qu'un certain accroissement de la proportion de l'agent de vulcanisation, un choix approprié de la nature du noir de carbone ou une légère augmentation de la proportion de noir de carbone qu'on incorpore au caoutchouc IR. En ce qui concerne une composition de caoutchouc IR contenant une charge blanche, il est cependant impossible d'améliorer le module du vulcanisat par des expédients analogues à ceux qu'on peut utiliser avec les caoutchoucs IR contenant du noir de carbone. En conséquence, dans le cadre de la présente invention, le fait qu'on puisse obtenir une composition de caoutchouc fortement renforcée avec une charge blanche, grâce à l'expédient mentionné consistant à modifier le caoutchouc IR par incorporation à la molécule d'anhydride maléique ou d'un dérivé de celui-ci, constitue de lui-même une preuve que ledit caoutchouc IR modifié est spécialement intéressant pour utilisation avec une charge blanche.

On peut préparer le caoutchouc IR modifié contenant l'anhydride maléique lié dans le polymère en faisant réagir l'anhydride maléique avec le cis-1,4-polyisoprène synthétique. Si nécessaire, on peut utiliser un catalyseur à radicaux libres ou un solvant pour la réaction. Par exemple, on peut effectuer la réaction en ajoutant à une solution de caoutchouc IR de l'anhydride maléique et un catalyseur à radicaux libres, puis en chauffant la solution résultante, qui peut être homogène ou hétérogène, dans une atmosphère d'un gaz inerte. Pour effectuer la réaction dans une solution homogène, on peut utiliser en qualité de solvant des hydrocarbures aromatiques (par exemple le benzène, le toluène ou le xylène) ou des hydrocarbures aliphatiques (par exemple le n-hexane ou le n-heptane); et pour une réaction dans une solution hétérogène, on peut utiliser comme solvant du n-butane ou de l'isopentane ou encore un mélange

- d'un solvant et d'un précipitant. On peut effectuer la réaction en l'absence de catalyseurs à radicaux libres. En variante, on peut effectuer une réaction à l'état solide du caoutchouc IR avec l'anhydride maléique en mélangeant le caoutchouc IR et
- 5 l'anhydride maléique dans un malaxeur ou mélangeur, par exemple un malaxeur à rouleaux ou un mélangeur Banbury. La production d'un tel caoutchouc IR modifié est déjà connue et est décrite notamment dans le brevet E.U.A. N° 2.662.874 et dans les brevets Grande Bretagne N° 1.119.629 et N° 1.204.730.
- 10 Parmi les dérivés d'anhydride maléique qu'on incorpore au caoutchouc IR selon l'invention, on peut citer l'acide maléique, les sels métalliques de l'acide maléique, les esters de l'acide maléique, les amides de l'acide maléique et les imides de l'acide maléique. On peut préparer par des procédés variés les
- 15 caoutchoucs IR modifiés contenant des dérivés liés d'anhydride maléique. Par exemple, on peut convertir l'anhydride maléique lié dans le caoutchouc IR en un mono-ou diester, en un amide ou un imide en faisant réagir le produit d'addition du caoutchouc IR et d'anhydride maléique de la façon décrite plus haut avec
- 20 un alcool tel que le méthanol, l'éthanol ou le n-butanol ou avec une amine telle que l'ammoniac, la n-butylamine, l'isobutylamine, l'allylamine, la di-n-butylamine, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthylamine, la triisopropanolamine et la pyridine, le cas échéant en présence d'un catalyseur tel que l'acide
- 25 p-toluène-sulfonique. On peut convertir l'anhydride maléique lié dans le caoutchouc IR en un acide libre ou un sel d'acide en hydrolysant le groupe anhydride d'acide à l'aide d'un acide ou d'un alcali. En variante, on peut produire du caoutchouc IR modifié contenant des dérivés d'anhydride maléique liés, en faisant
- 30 réagir avec le caoutchouc IR un ester d'acide maléique, un amide d'acide maléique ou un maléimide.

On peut utiliser un caoutchouc IR modifié contenant dans la molécule à la fois de l'anhydride maléique et un dérivé d'anhydride maléique. On peut également utiliser un mélange

35 d'un caoutchouc IR modifié par l'anhydride maléique avec un caoutchouc IR modifié par un dérivé d'anhydride maléique. L'expression "anhydride maléique" désignera dans la suite du présent mémoire l'anhydride lui-même et les divers dérivés de cet anhydride.

40 On peut déterminer la quantité de l'anhydride maléique

introduit dans le caoutchouc IR, c'est-à-dire la teneur en anhydride maléique lié, d'une façon appropriée selon le module qu'on désire obtenir dans le vulcanisat. En général, une proportion appropriée d'anhydride maléique est comprise entre 0,01 et 15 moles pour 100 motifs récurrents de l'isoprène monomère dans le polymère IR. Si la proportion d'anhydride maléique lié est trop faible, on n'aboutit pas à l'effet désiré. Si la teneur est au contraire trop forte, on constate une baisse notable de l'aptitude aux traitements et d'autres propriétés physiques du caoutchouc IR modifié résultant. De la façon la plus avantageuse, on utilise un caoutchouc IR modifié qui contient de 0,03 à 5 moles d'anhydride maléique pour 100 motifs d'isoprène monomère dans le polymère IR et on obtient ainsi une composition dont le module est égal à celui d'un caoutchouc naturel et qui conserve l'excellente aptitude aux traitements et les très bonnes propriétés physiques caractéristiques des caoutchoucs IR. De façon tout particulièrement avantageuse, on utilise un caoutchouc IR à faible teneur en gel et contenant de 0,03 à 0,9 mole d'anhydride maléique lié pour 100 motifs d'isoprène monomère dans le polymère IR selon l'invention. Au cours de la réaction d'introduction de l'anhydride maléique dans le caoutchouc IR, une gélification se produit le plus souvent et on obtient un produit IR modifié dont la teneur en gel est plus grande que dans le caoutchouc IR de départ. L'aptitude au traitement sur des rouleaux de malaxage d'un caoutchouc IR modifié à forte teneur en gel est moins bonne et cela se reflète également sur les propriétés physiques du produit qui deviennent moins avantageuses. Un caoutchouc IR modifié à forte teneur en gel subit un retrait pendant le calandrage. Il est donc particulièrement recommandé d'utiliser un caoutchouc IR modifié ne présentant pratiquement aucune augmentation de la teneur en gel (par rapport à cette teneur dans le caoutchouc IR initial) et contenant l'anhydride maléique lié à raison de 0,03 à 0,9 mole pour 100 motifs d'isoprène monomère. Il en est ainsi du fait que les compositions de caoutchouc formées avec un tel caoutchouc IR modifié sont particulièrement intéressantes du point de vue du module, de l'aptitude aux traitements et d'autres propriétés physiques.

Pour préparer un caoutchouc IR modifié contenant de 0,03 à 0,9 mole d'anhydride maléique pour 100 motifs récurrents d'isoprène monomère et ne présentant pratiquement aucune augmen-

tation de teneur en gel, on peut avantageusement effectuer la réaction dans un solvant inerte sous atmosphère d'un gaz inerte, à une température de 0 à 150°C et en utilisant de l'anhydride maléique et un catalyseur à radicaux libres, en observant les conditions suivantes: (A) la quantité d'anhydride maléique doit être comprise entre 0,04 et 3 parties en poids pour 100 parties en poids de caoutchouc cis-1,4-polyisoprène à forte teneur en isomère cis-1,4, (B) le produit de la multiplication de [quantité de catalyseur à radicaux libres exprimés en millimoles par 100 g dudit caoutchouc] x [efficacité d'activant] doit être compris entre 0,016 et 1,03 et (C) le quotient A/B doit être compris entre 0,24 et 24,2.

L'expression "gel" désigne une portion insoluble dans le benzène qui est filtrable à l'aide d'un filtre en verre dont les pores ont un diamètre de 20 à 30 microns.

Le caoutchouc synthétique de cis-1,4-polyisoprène, selon l'invention, est un polymère dont la teneur en isomère cis-1,4 est d'environ 80% et qu'on peut préparer par polymérisation de l'isoprène en présence d'un catalyseur du type Ziegler ou d'un catalyseur anionique. Si l'on considère l'ensemble des propriétés physiques, on a intérêt à utiliser un caoutchouc IR contenant au moins 95% d'isoprène cis-1,4.

La charge blanche qu'on utilise dans les produits selon l'invention peut être considérée comme étant un agent de renforcement dont la couleur est blanche et dont l'usage est courant dans les caoutchoucs naturels. Parmi les charges blanches de ce type, on peut citer notamment: les carbonates de calcium (par exemple le carbonate de calcium précipité, le carbonate de calcium activé ultra-fin), les silicates d'aluminium (c'est-à-dire les argiles et par exemple l'argile dure, l'argile molle ou l'argile calcinée), l'acide silicique (silice, par exemple la silice hydratée ou la silice anhydre), le carbonate de magnésium, le carbonate double de calcium et de magnésium, le silicate de magnésium, le silicate de calcium, l'oxyde de magnésium et leurs mélanges. On peut utiliser la charge blanche en mélange avec une faible proportion d'un noir de carbone. La proportion pondérale de la charge blanche peut être comprise entre 5 et 250 et, de préférence, entre 20 et 150 parties pour 100 parties de caoutchouc IR modifié contenant de l'anhydride maléique lié. Outre la charge blanche, on peut incorporer divers ingrédients

de malaxage qu'il est usuel d'introduire dans les caoutchoucs, par exemple un agent de vulcanisation, un accélérateur de vulcanisation, l'oxyde de zinc, l'acide stéarique, une huile diluante et des antioxydants, le tout selon la pratique coutumière pour obtenir les vulcanisats les plus avantageux.

On peut utiliser le caoutchouc IR modifié contenant de l'anhydride maléique isolément ou en combinaison avec d'autres caoutchoucs tels que le caoutchouc IR usuel, les caoutchoucs de polybutadiènes, les copolymères styrène/butadiène, les copolymères éthylène/propylène, etc., dans les compositions de caoutchoucs selon l'invention. Compte tenu du rapport dans le mélange entre le caoutchouc IR modifié et le ou les autres caoutchoucs, on obtient une composition dans laquelle l'effet de renforcement par une charge blanche est plus ou moins marqué. On peut effectuer la vulcanisation par chauffage en présence d'un agent de vulcanisation tel que le soufre, un composé de soufre, un peroxyde et aussi en présence d'un accélérateur de vulcanisation.

Les exemples suivants, dans lesquels toutes les proportions sont en poids sauf stipulation contraire et dans lesquels l'abréviation "parties %" désigne les quantités en parties pour 100 parties de caoutchouc, servent à illustrer l'invention sans aucunement en limiter la portée.

EXEMPLE 1.-

On utilise un caoutchouc de cis-1,4-polyisoprène dont la teneur en isomère cis-1,4 est de 98%, la viscosité intrinsèque est de 3,7 dl/g (mesurée à 30°C dans le toluène) et dont la teneur en gel est de 2%, ce caoutchouc étant préparé par polymérisation de l'isoprène avec un catalyseur du type Ziegler. Dans ce qui suit, ce caoutchouc sera appelé "caoutchouc IR (A)".

A une solution de 210 g de caoutchouc IR (A) dans 7 litres de xylène, on ajoute de l'anhydride maléique (abrégé ci-après "MAN") et du peroxyde de benzoyle ("BPO") dans les proportions prescrites qui sont indiquées dans le tableau I ci-après (échantillons A à F) et on agite le mélange résultant à 100°C pendant 3 heures sous atmosphère d'azote. On verse le mélange de réaction dans une quantité importante d'acétone, on sèche le polymère précipité et on obtient des produits d'addition de l'anhydride maléique au caoutchouc IR(A), c'est-à-dire les échantillons A à F du tableau I. On constate aucune formation de gel avec les échantillons A à D mais la teneur en gel

est de 21% dans l'échantillon E et de 53% dans l'échantillon F.

En utilisant les échantillons A à F, le caoutchouc IR (A) de départ et le caoutchouc naturel, on prépare des compositions contenant du carbonate de calcium précipité sur un malaxeur à rouleaux de 15 cm en utilisant la formule indiquée dans le tableau II. Comme on peut le voir clairement dans le tableau I, la composition de caoutchouc IR(A) contenant l'anhydride maléique lié en combinaison avec le carbonate de calcium présente une amélioration marquée de module (M 300) par rapport à la propriété correspondante du caoutchouc IR(A) de départ même si la proportion d'anhydride maléique est seulement d'environ 0,1 mole pour 100 motifs d'isoprène monomère.

-TABLEAU I-

Echantillon n°	Proportion de BPO (% par rapport au caoutchouc)	Proportion de MAn (parties %)	Teneur en MAn lié *	M300 ** (kg/cm ²)
A	0,004	0,04	0,02	27
B	0,1	0,45	0,09	35
C	0,05	0,65	0,21	40
D	0,15	1,2	0,41	43
E	0,08	9	0,82	56
F	0,11	12	1,25	70
IR(A)	-	-	-	22
caoutchouc naturel	-	-	-	40

* mesurée par titrage d'une solution de l'échantillon dans le benzène à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium dans un mélange de méthanol et de benzène; nombre de moles de MAn lié par 100 motifs d'isoprène monomère.

** contraintes à 300% d'allongement (produits vulcanisés pendant 30 minutes à 145°C), 25°C, vitesse de tension 50 cm/mn.

-TABLEAU II-

	Parties en poids.
Caoutchouc	100
Carbonate de calcium précipité	75
5 Oxyde de zinc	5
Acide stéarique	3
Accélérateur DM (1)	1
Accélérateur DT (2)	0,3
soufre	3
10 Antioxydant NS-6 (3)	1

(1) disulfure de dibenzothiazyle.

(2) di-o-tolyl-guanidine.

(3) 2,2'-méthylène-bis(4-méthyl-6-tert.-butylphénol).

- 15 Dans le tableau III ci-après, on indique en détail les propriétés physiques des vulcanisats préparés à partir de l'échantillon D et du caoutchouc IR(A) de départ. Comme on peut le voir dans ce tableau, l'échantillon D (c'est-à-dire le caoutchouc IR(A) contenant de l'anhydride maléique lié) ne présente
- 20 pas seulement un meilleur module mais aussi des propriétés meilleures que le caoutchouc de départ IR(A), qui sont une plus forte résistance à la traction, une meilleure résistance au déchirement et une plus forte résistance à la fissuration par flexions.

-TABLEAU III-

	Durée de vulcanisation à 145°C (mn)	Echantillon D	IR(A)
Contrainte à 300% d'allongement (kg/cm ²)	20 30	41 43	21 22
30 Résistance à la traction (kg/cm ²)	20 30	249 256	190 196
Allongement (%)	20 30	670 680	700 710
Résistance au déchirement (kg/cm)	20 30	40 39	25 24
35 Dureté (JIS A)	20 30	53 54	51 52
Résistance à la propagation des coupures par l'appareil d'essai de DeMattia (nombre de flexions nécessaire pour que la coupure augmente de 2 à 8 mm).	20 30	2,5x10 ⁴ 2,2x10 ⁴	0,9x10 ⁴ 0,8x10 ⁴
40			

Les propriétés physiques sont mesurées selon la Norme japonaise JIS K 6301.

EXEMPLE 2.-

En utilisant l'échantillon B, l'échantillon D, le caoutchouc IR(A) et le caoutchouc naturel (les mêmes que dans l'exemple 1), on prépare des vulcanisats contenant de la silice hydratée de la façon indiquée dans le tableau IV.

-TABLEAU IV-

	<u>Parties en poids</u>
10 Caoutchouc	100
Silice hydratée	45
Oxyde de zinc	5
Acide stéarique	3
DHA (1)	3
15 Accélérateur DM	1
Accélérateur D (2)	0,3
Soufre	2
Antioxydant NS-6	1

- 20 (1) Dicyclohexylamine.
 (2) Diphényl-guanidine.
 Vulcanisation: 145°C, 25 minutes.

On mesure les propriétés physiques des vulcanisats. Il est évident à l'examen du tableau V que la composition de silice hydratée avec l'échantillon B ou avec l'échantillon D présente une nette amélioration du module M 300 et aussi une certaine amélioration de la résistance à la traction.

-TABLEAU V-

	<u>Echantillon</u> <u>n°</u>	<u>M 300</u> <u>(kg/cm²)</u>	<u>Résistance à la</u> <u>traction(kg/cm²)</u>	<u>Allongement à la</u> <u>rupture (%)</u>
30	B	53	280	610
	D	100	292	500
	IR(A)	29	270	650
35	Caoutchouc naturel	50	278	620

EXEMPLE 3.-

On utilise l'échantillon B, l'échantillon C, le caoutchouc IR(A), un mélange de parties égales de l'échantillon C et de caoutchouc IR(A) et aussi le caoutchouc naturel, on prépare

des vulcanisats qui contiennent de l'argile "Dixie" selon la formule indiquée dans le tableau VI.

-TABLEAU VI-

	<u>Parties en poids</u>
5 Caoutchouc	100
Argile "Dixie"	75
Oxyde de zinc	5
Acide stéarique	3
DHA	1
10 Accélérateur DM	1
Accélérateur D	0,3
Soufre	2
Antioxydant NS-6	1

15 Vulcanisation : 145°C, 25 minutes.

On mesure le module M 300 des vulcanisats. Comme on peut le voir dans le tableau 7, les compositions selon l'invention donnent des résultats qui sont excellents.

-TABLEAU VII-

<u>Echantillon n°</u>	<u>M300 (kg/cm²)</u>
B	93
C	124
Mélange de parties égales de C + IR(A)	81
25 IR(A)	40
Caoutchouc naturel	110

EXEMPLE 4.-

On utilise un caoutchouc de cis-1,4-polyisoprène dont la teneur en isomère cis-1,4 est de 98%, la viscosité intrinsèque est de 4,2 dl/g (mesurée à 30°C dans le toluène), qu'on prépare en polymérisant de l'isoprène avec un catalyseur du type Ziegler. Dans ce qui suit, ce caoutchouc sera appelé "IR(B)".

On malaxe dans un mélangeur Banbury de laboratoire 1 kg de IR(B) et 1,0 ou 2,5 parties % d'anhydride maléique. Les conditions opératoires du mélangeur sont les suivantes: vitesse de révolution 115 tours/minute; température initiale 75°C; durée de malaxage 7 minutes. On utilise les produits d'addition de IR(B) et d'anhydride maléique ainsi obtenus (le produit obtenu avec 1 partie % d'anhydride maléique est appelé échantillon G

(alors que celui obtenu avec 2,5 parties % d'anhydride maléique est appelé échantillon H) pour les combiner sur un malaxeur à rouleaux de 20 cm d'un modèle usuel avec les divers ingrédients indiqués dans le tableau VIII et on vulcanise à 145°C pendant 5 35 minutes.

Dans le tableau IX ci-après, on peut constater que les propriétés physiques des vulcanisats sont très améliorées.

-TABLEAU VIII-

	Parties en poids
10 Caoutchouc	100
Carbonate de calcium précipité	75
Oxyde de zinc	5
Acide stéarique	3
DHA	1
15 Accélérateur MSA (1)	1
Soufre	2
Antioxydant NS-6	1

(1) N-oxydiéthylène-2-benzothiazole-sulfénamide.

	<u>-TABLEAU IX-</u>			
20 Echantillon n°	Proportion de MAn (parties %)	M 300 (kg/cm ²)	Résistance à la traction (kg/cm ²)	Allongement à la rupture (%)
G	1,0	52	190	470
25 H	2,5	100	183	510
IR(B)	-	25	172	700

EXEMPLE 5.-

A une solution de 150 g de l'échantillon D (le même que dans l'exemple 1) dans 5 litres de benzène, on ajoute 0,8 litre de méthanol et on chauffe le mélange à reflux pendant 3 heures en atmosphère d'azote pour estérifier l'anhydride maléique lié dans le caoutchouc IR(A). On verse le mélange de réaction dans une quantité importante de méthanol et on sèche le polymère précipité pour obtenir l'échantillon J.

D'autre part, on ajoute 10 ml d'acide chlorhydrique à 10% à la solution benzénique indiquée ci-dessus et on chauffe le mélange à reflux avec agitation pendant 3 heures pour hydrolyser l'anhydride maléique lié. On verse le mélange dans une quantité importante de méthanol, on sèche le polymère précipité et on

obtient l'échantillon K.

On prépare des compositions avec chacun des deux échantillons selon la formule indiquée dans le tableau II et on vulcanise à 145°C pendant 45 minutes. Le module M 300 de l'échantillon J est 41 kg/cm² et celui de l'échantillon K est de 50 kg/cm², de sorte qu'on obtient une amélioration marquée du module par rapport au caoutchouc IR(A) de départ.

Comme il va de soi et comme il résulte d'ailleurs déjà de ce qui précède, l'invention ne se limite nullement à ceux de ses modes d'application et de réalisation qui ont plus spécialement envisagés; elle en embrasse, au contraire, toutes les variantes.

-REVENDICATIONS-

- 1.- Composition de caoutchouc renforcée, caractérisée en ce qu'elle comprend un caoutchouc synthétique de cis-1,4-polyisoprène contenant de l'anhydride maléique ou un dérivé d'anhydride maléique lié dans le polymère de caoutchouc et une charge blanche.
5
- 2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que la charge blanche est présente à raison de 5 à 250 parties en poids pour 100 parties en poids dudit caoutchouc.
- 3.- Composition selon la revendication 1 ou 2, caractérisée
10 en ce que ladite charge blanche est présente à raison de 20 à 150 parties en poids pour 100 parties en poids dudit caoutchouc.
- 4.- Composition selon la revendication 1, 2 ou 3, caractérisée en ce que la charge blanche est constituée par au moins un produit choisi parmi les carbonates de calcium, les silicates d'alu-
15 minium et l'acide silicique.
- 5.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que la teneur en anhydride maléique ou en dérivé d'anhydride maléique lié est comprise entre 0,03 et 0,9 mole pour 100 motifs récurrents de l'isoprène monomère
20 dans le polyisoprène.
- 6.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que le dérivé d'anhydride maléique est choisi parmi l'acide maléique, les esters, les amides et les imides de l'acide maléique.
- 25 7.- Composition selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée en ce que ladite composition est vulcanisée et contient une charge blanche à raison de 20 à 150 parties par 100 parties en poids de caoutchouc.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.